

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **54047778 A**

(43) Date of publication of application: **14.04.79**

(51) Int. Cl  
**B29H 9/10**  
**B32B 15/06**  
**C08L 21/00**  
**C09J 3/12**

(21) Application number: **52113261**

(22) Date of filing: **22.09.77**

(71) Applicant: **BRIDGESTONE CORP**

(72) Inventor: **IMAMURA TAKAAKI**  
**KAWAGOE TAKAHIRO**  
**CHIKARAISHI TOSHIO**  
**NIGIMURA TAKASHI**

(54) **RUBBER COMPOSITION HAVING IMPROVED  
ADHESIVENESS TO METAL AND BONDING  
USING IT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To bond metal to rubber with improved adhesion and little oxidation deterioration, by vulcanizing a rubber composition comprising rubber, cobalt acetylacetonate, and a vulcanizing agent in contact with a metal.

CONSTITUTION: (A) 100 parts by wt, of a rubber is

incorporated with (B) 0.01W1 part by wt., preferably 0.1W0.5 part by wt. calculated as cobalt of cobalt acetylacetonate and (C) 0.5W10 parts by wt. of a vulcanizing agent to give a rubber composition. The rubber composition is brought into contact with a metal and vulcanized. Natural, polyisoprene, polybutadiene, styrene-butadiene copolymer rubbers, etc. may be cited as the rubber. Cobalt (II), cobalt (III) acetylacetonates, etc. may be cited as the cobalt acetylacetonate.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

## ⑫公開特許公報(A)

昭54—47778

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>

B 29 H 9/10

B 32 B 15/06

C 08 L 21/00

C 09 J 3/12

識別記号

⑭日本分類

25(9) B 42

25(1) B 0

24(5) B 6

庁内整理番号

7179—4 F

6681—4 F

6779—4 J

6613—4 J

⑮公開 昭和54年(1979)4月14日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯金属との接着が良好なゴム組成物およびそれを用いた接着方法

⑰特 願 昭52—113261

⑱出 願 昭52(1977)9月22日

⑲発 明 者 今村高昭

秋川市二宮1555の22

同

川越隆博

所沢市青葉台1302の57

⑳発 明 者 力石利生

秋川市二宮1562の54

同

饒村隆史

小平市小川東町2800の1

㉑出 願 人 ブリヂストンタイヤ株式会社

東京都中央区京橋一丁目1番地  
ノ1

㉒代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 金属との接着が良好なゴム組成物  
およびそれを用いた接着方法

2. 特許請求の範囲

1. ゴム100重量部に対してコバルトのアセチルアセトナートを経糸にして0.01〜1重量部配合したことを特徴とする硫化劣化が少なく、金属との接着が良好なゴム組成物。

2. 前記ゴムが硫黄加硫可能なゴムである特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

3. 前記ゴムが天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム又はこれらの混合物である特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

4. コバルトのアセチルアセトナートがコバルト(Ⅱ)アセチルアセトナートまたはコバルト(Ⅳ)アセチルアセトナートである特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

5. コバルトのアセチルアセトナートがゴム100

重量部に対して、0.1〜0.5重量部(コバルトの重量にして)である特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

6. 加硫剤として硫黄をゴム100重量部に対して0.5〜10重量部配合してなる特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

7. 金属が銅、亜鉛、鉄、アルミニウム、錫またはこれらを含む合金である特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

8. ゴム100重量部に対してコバルトのアセチルアセトナートをコバルトの重量にして0.01〜1重量部と加硫剤とを配合し、次いで得られたゴム組成物と金属とを接触し加硫することからなる金属とゴム組成物とを接着する方法。

9. ゴム100重量部に対してコバルトのアセチルアセトナートをコバルトの重量にして0.01〜1重量部と、加硫剤とを配合して得られたゴム組成物と、金属とを接触し加硫合体して成る特許請求の範囲第8項記載の金属とゴムとの複合体。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は酸化による劣化が少なく、金属との接着性の良好なゴム組成物に関し、ゴムの重部に対してコバルトのアセチルアセナートをコバルト重部に対して0.01〜1重量部配合したゴム組成物およびそれを用いた接着方法に関する。

タイヤ、ベルト、ホース、制振材、防振材など、ゴムと金属材料とを接合する場合には、ゴムと金属とを強力に接着することが要求される。すなわちゴムと金属との接着の良否は、その製品の性能をも左右するものであり、従つてゴム加工工業においては、ゴムと金属との接着は重要な問題である。特に近年高速用タイヤとしてスチールコードを使用したタイヤが広く用いられるようになり、上述した問題は更に大きく取り上げられている。

従来行われているゴムと金属とを接着する方法は一般に二つの方法に大別される。その一つは、加硫ゴムと金属とを接着剤を介して接着する方法であり、他の一つは加硫剤を含む未加硫ゴムと金

属とを圧着し加硫と同時に接着する方法である。

このうち特に後者の方法は接着剤の塗布および乾燥などの煩雑な工程を必要としないことおよび強固な接着を得ることができることから簡便かつ有用な方法として広く行われている。後者の方法においては、更に接着力を向上せしめ、より実用的で、より高性能なゴムと金属とからなる複合体を得るために種々の改良がなされている。中でもナフテン酸コバルトやオクチル酸コバルトのようなコバルト有機酸塩を配合したゴム組成物は優れた接着性を有することが知られている。しかしこのようなコバルト有機酸塩を配合したゴム組成物は特に未加硫状態での酸化劣化が著しいため、工物においては配合後加硫までの所要時間に大きな制約を受け生産性が阻害される。さらに長期貯蔵に耐え得ないため、残余材料はスクラップ処理しなければならないなど資源節約面からも問題がある。

本発明は上記した従来技術の有する欠点を克服せんとするものであり、その目的とするところは金属との接着性にすぐれ、しかも酸化劣化の小さ

いゴム組成物およびこのゴム組成物を用いた金属とゴムとの接着方法を提供することである。

そこで本発明者らは接着および酸化劣化に対する種々の化合物の効果を検討した結果、驚くべきことにコバルト化合物の中でもコバルトのアセチルアセトナートがゴム質の酸化劣化を常温ではほとんど促進しないこと、しかも他のコバルト有機酸塩と同様良好な接着性を与えることを見出した。

すなわち本発明の第1発明は、ゴムの重部に対してコバルトのアセチルアセトナートをコバルトの重量にして0.01〜1重量部配合したことを特徴とする酸化劣化が少なく、金属との接着が良好なゴム組成物に関するものであり、本発明の第2発明はゴムの重部に対してコバルトのアセチルアセトナートをコバルトの重量にして0.01〜1重量部と加硫剤とを配合し、次いで得られたゴム組成物と金属とを接触し加硫することからなる金属とゴム組成物とを接着する方法に関するものである。

本発明のゴム組成物を構成するゴムは硫黄加硫

可能なゴムであつて、具体例を挙げるならば、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、ポリクロロブレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、イソブレン-イソプレン共重合ゴムおよびそのハロゲン化合物、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム（EPDM）（例えばエチレン-プロピレン-シクロペンタジエン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ヘキサジエン共重合ゴム）、ブタジエン-プロピレン共重合ゴム、ブタジエン-エチレン共重合ゴム、ブタジエン-イソブレン共重合ゴム、ポリペンタマーなどおよびこれらのブレンド物がある。これらの中で天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴムおよびこれらのブレンド物が汎用性が高く本発明に用いて特に有用である。

本発明においてゴムと金属との接着を改質するために用いられる化合物はコバルトのアセチルアセトナートであつて、例えばコバルト(II)アセチル

アセトナート、コバルト(Ⅱ)アセチルアセトナートなどがある。ゴム組成物中に配合されるコバルトアセチルアセトナートの量はゴム100重量部に対してコバルトの量にして0.01〜1重量部である。0.01重量部以下では十分な効果が期待できず、1重量部以上配合することはゴム物性の低下をきたすばかりか、経済的にも好ましくない。本発明においてはコバルト量は0.01〜1重量部、特に0.1〜0.5重量部が好ましい。

本発明のゴム組成物中には、上記したコバルトのアセチルアセトナートの他に加硫剤としての硫黄をはじめ、目的に応じて各種配合剤が添加される。先ず加硫剤としての硫黄はゴム100重量部に対し約0.5〜10重量部使用される。加硫促進剤は各種のものが用いられるが、中でもスルフエンアミド系のものが好んで用いられる。その他の配合剤として例えば、有機過酸化物；亜鉛華やステアリン酸などの加硫促進助剤；加硫遅延剤；老化防止剤；カーボンブラック、ホワイトカーボン、樹脂などの補強剤；シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マ

グネシウム、クレーのような充てん剤；植物油、動物油、鉱物油などの軟化剤；可塑剤；粘着付与剤；ペプタイザー；着色剤などがあり、目的に応じて適宜配合される。

本発明のゴム組成物の接着対象である金属は銅、亜鉛、鉄、アルミニウム、鉛およびこれらを含む合金（例えば真ちゆう、青銅、鋼など）、或はさらにこれらの金属又は合金で被覆された金属又は合金（例えばアルミニウム、錳、鉄、鉛、ステンレススチール、ジュラルミンなど）であつて、その形状は板、条、管、棒、線のいずれでもよい。

本発明は上述の構成からなり、本発明のゴム組成物は、通常の加工装置例えばロール、バンパリーミキサーなどにより混練り後、金属と接触させ常法により加硫することにより金属と強力に接着する。また本発明のゴム組成物は未加硫状態で貯蔵した場合でも酸化劣化が少く厳しい日限管理を要さない。従つて本発明のゴム組成物は金属とゴム組成物から構成される複合体の製造において特に有用であつて、金属とゴムとの複合体例えばス

チーラジアルタイヤ或はブレーキシューその他の金属とゴムとの複合体の性能を向上し得られる工業上大なる利点がある。

次に本発明を実施例につき説明する。

#### 実施例 1

本実施例では本発明のゴム組成物の接着性の良否を試験した結果を示す。第1表の配合内容のゴム組成物と、金属として真鍮メッキスチールコードを使用し接着試験を行つた。接着試験は厚さ4mmの未加硫ゴム組成物のシートの表面に25.4ミリ（1インチ）あたり10本のスチールコードを平行に埋込んで145℃で30分間プレス加硫して試料を作製し、剝離角度180℃、剝離速度50ミリ/分でスチールコードを剝離するに要する力を測定することにより行つた。

第1表 ゴム組成物

天 然 ゴ ム	80	重量部
ポリイソプレンゴム	20	重量部
カーボンブラック	50	重量部
亜 鉛 華	8	重量部
硫 黄	5	重量部
加 硫 促 進 剤 (スルフエンアミド)	1	重量部
コバルト化合物	0.3	重量部 (コバルトにして)

実施例および比較例に使用したコバルト化合物並びに接着試験の結果を第2表に示す。

第2表 接 着 試 験

%	コバルト化合物	接着力kg/コード/本
(実施例)	1 コバルト(Ⅱ)アセチルアセトナート	10.4 (100%ゴム破損)
	2 コバルト(Ⅱ)アセチルアセトナート	6.5 (100%ゴム破損)
	3 ナフテン酸コバルト	8.0 (100%ゴム破損)
(比較例)	4 オクチル酸コバルト	6.0 (100%ゴム破損)
	5 ステアリン酸コバルト	6.4 (100%ゴム破損)
	6 オレイン酸コバルト	5.8 (100%ゴム破損)
(比較例)	7 無 添 加	3.0 (30%ゴム破損)

第3表 ゴム組成物

天 然 ゴ ム	100 重量部
カーボンブラック	50 重量部
亜 鉛 華	5 重量部
硫 黄	5 重量部
加 硫 促 進 剤 (スルフエンアミド)	1 重量部
コバルト化合物	0.3 重量部 (コバルトにして)

コバルト化合物を配合しない場合はゴム相の凝集破壊はわずか3%であるが(比較例6を参照)、コバルトのアセチルアセトナートを配合した本発明のゴム組成物の場合は100%ゴム破壊であり金属と強力に接合していた。さらに従来知られているコバルトの有機酸塩(63~6)と比較してもまったく遜色のない接合性を示している。

本発明のゴム組成物は以上の試験の結果、極めて良好な接合性を有することが確められた。

## 実施例 2

本実施例では本発明のゴム組成物の酸化劣化が著しく少ないことを示す。

第3表のゴム組成物をブラベンダーおよびロールを用いて混練後、厚さ0.5mmのシートに成形して室温下に放置した。

所定放置日数後、各ゴム組成物の可塑性を英国エイチ・ダブリュー・ウオーラス社製ラビッド プラスチメーター MK II 型によつて温度100℃、荷重12.7 kg/cm<sup>2</sup>の条件で測定した。測定された可塑性は硬さの指標であつて、その値が大きい程ゴム組成物が硬いことをあらわす。天然ゴムが酸化劣化した場合は軟化して可塑性が低下することが知られている。第1図に各ゴム組成物の可塑性の経日変化を各ゴム組成物のロール混練配合直後の可塑性を100とする指数で示す。

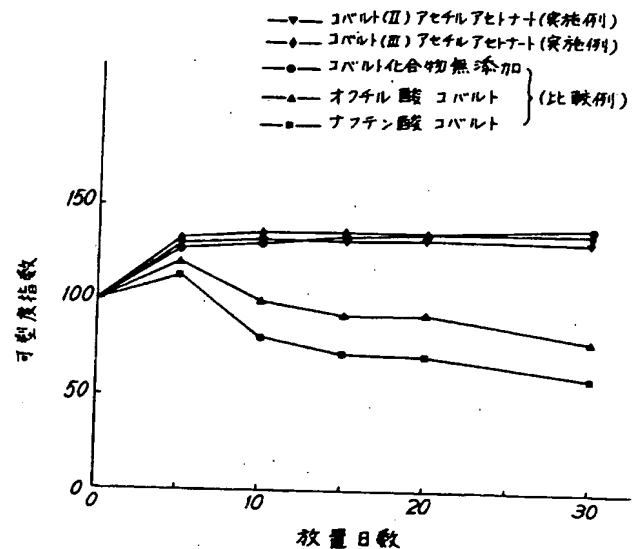
コバルト化合物を含まないゴム組成物の場合

(比較例)、放置日数と共に可塑性が上つている。この現象はカーボングルの生成や天然ゴム同志の再凝集のためと考えられる。一方コバルト有機酸塩を配合したゴム組成物(比較例)は著しい酸化劣化のために可塑性が低下している。それらに対して本発明のコバルトアセチルアセトナートを配合したゴム組成物は、コバルト化合物を配合しないゴム組成物とほとんど差がなく、従つて酸化劣化がほとんど問題にならないことがわかる。

## 4 図面の簡単な説明

第1図は各ゴム組成物の可塑性の経日変化を各ゴム組成物のロール混練配合直後の可塑性を100とする指数で示した特性図である。

第1図



特許出願人 フリヂェストンタイヤ株式会社

代理人弁理士 杉 村 暁 秀

同 弁理士 杉 村 興 作